

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 43 468 A 1

51 Int. Cl.⁸:
C 23 G 1/36
C 23 G 1/08
C 09 K 13/08

21 Aktenzeichen: 195 43 468.4
22 Anmeldetag: 22. 11. 95
23 Offenlegungstag: 28. 5. 97

AP

3100

DE 195 43 468 A 1

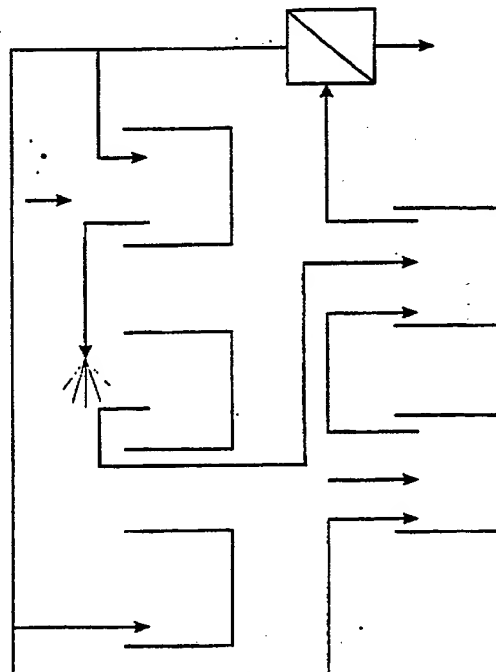
71 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Schwane, Günther, 60385 Frankfurt, DE;
Nehrenberg, Harald, 63150 Heusenstamm, DE;
Wittel, Klaus, Dr., 60487 Frankfurt, DE

54 Verfahren zum Entfernen von Oxidschichten von RSH-Stählen

57 Bei einem Verfahren zum Entfernen von Oxidschichten von RSH-Stählen durch Beizen mit salpetersäurefreien, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure enthaltenden wäßrigen Beizlösungen und anschließendes Spülen stellt man verbrauchte Beizlösung und anfallendes Spülwasser durch Zugabe von Kalziumhydroxid, vorzugsweise in Form von Kalkmilch einer Konzentration von 10 bis 20 Gew.-%, auf einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10 ein, trennt den dabei gebildeten Niederschlag ab und führt das erhaltene Wasser in den Beiz-/Spülprozeß zurück.

Zum Beizen dient insbesondere eine Beizlösung, die maximal 60 g freien Fluorwasserstoff, maximal 130 g/l freie Schwefelsäure und mehr als 90 g/l Eisenionen, überwiegend in Form von Fe^{3+} , enthält und Redoxpotential von 450 bis 700 mV aufweist.



DE 195 43 468 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Oxidschichten von RSH-Stählen durch Beizen mit salpetersäurefreien, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure enthaltenden wäßrigen Beizlösungen und anschließendes Spülen.

Das Beizen von rost-, säure- und hitzebeständigen Stählen ("RSH-Stähle", üblicherweise als Edelstähle bezeichnet) ist ein notwendiger Schritt bei der Herstellung von Halbzeug, Rohr, Band, Blechteilen, Draht oder Profil. Traditionell werden dazu neben Salzsäure Säuren und Säuregemische eingesetzt, wovon Mischungen von Salpeter- und Flußsäure die größte Verbreitung gefunden haben.

Diese traditionelle Beiztechnik zeigt bei aller Einfachheit in der Verfahrensführung einige gravierende Nachteile. Beispielsweise ist die tolerierbare Konzentration an gelösten Metallionen, in der Hauptsache Eisen-, Chrom- und Nickelionen, auf ca. 40 g/l begrenzt, was einen häufigen Neuansatz oder den Einsatz von Dialyse- oder Säurereduktationsverfahren, beides Verfahren, die Abwasser produzieren, erfordert. Weiterhin fallen Spülwässer mit einem hohen Gehalt an Nitrat sowie mit deutlichen Mengen an Nitrit an, was eine Kreislaufführung nach Fällung oder Ionenaustausch unmöglich bzw. prohibitiv teuer macht. Auch ist das periodische gänzliche oder teilweise Verwerfen von Beizlösung sowie die Nachbehandlung, die üblicherweise durch Neutralisation und Fällung mit Kalkmilch erfolgt, mit einem Anfall von nitrathaltigem Abwasser verbunden. Nitratgehalte im Abwasser von mehreren g/l sind jedoch problematisch, weil Nitrat durch Bakterien häufig zu Nitrit zersetzt wird und weil für öffentliche (biologische) Kläranlagen der Gehalt an Gesamtstickstoff derart begrenzt ist, daß eine spezielle Denitrifikationsstufe notwendig werden kann.

Um die vorgenannten Probleme zu lösen, sind zahlreiche andere Beizverfahren beschrieben worden (vergl. R. Rituper, Beizen von Metallen, Eugen D. Leuze Verlag, Saalgau 1993). Insbesondere sind Verfahren auf Basis Schwefelsäure und Flußsäure mit Wasserstoffperoxid bzw. Eisen(III)-Ionen als Oxidationsmittel vorgeschlagen worden (EP-A 505606, EP-A 501867, EP-A 236354 und DE-A 32 22 532). Diesen vorgenannten Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß sie keine Lösung des Abwasserproblems resultierend aus dem Verwerfen des Beizbades und des Spülwassers vorsehen.

Die Vermeidung von Abwasser als solchem und die Reduktion an Inhaltsstoffen ist nicht nur ein aus Kostengründen erstrebenswertes Ziel moderner Verfahrenstechnik. Auch die deutschen Abwasservorschriften, insbesondere der Anhang 40 der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift, verlangen unter anderem explizit eine Behandlung der Prozeßbäder, um eine lange Standzeit zu erreichen, die Mehrfachnutzung von Spüllösungen zu gewährleisten und die Rückführung von Inhaltsstoffen aus Spülbädern in die Prozeßbäder sicherzustellen. Insbesondere müssen alle Abwässer vor der direkten Einleitung in einen Vorfluter oder der indirekten Einleitung in eine öffentliche Kläranlage vorbehandelt werden, damit die geforderten Maximalkonzentrationen für bestimmte, meist gefährliche Stoffe nicht überschritten werden. Diese Maximalkonzentrationen betragen zur Zeit für Chrom 0,5 mg/l, für Nickel 0,5 mg/l und für Eisen 3 mg/l. Die Abwässer müssen darüberhinaus einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Ent-

fernung von Oxidschichten von RSH-Stählen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile vermeidet, weitestgehend abwasserfrei arbeitet und im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren praktisch nicht aufwendiger ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man verbrauchte Beizlösung und anfallendes Spülwasser durch Zugabe von Kalziumhydroxid auf einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10 einstellt, den dabei gebildeten Niederschlag abtrennt und das erhaltene Wasser in den Beizspülprozeß zurückführt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren behandelten RSH-Stähle (rostfrei, säurefest und hitzebeständig) sind Stähle mit niedrigen Kohlenstoffgehalten ($< 0,01\%$), die zur Erzielung spezieller Eigenschaften typischerweise etwa 10 Gew.% oder mehr Chrom und als weitere Legierungsbestandteile Elemente wie Nickel, Niob, Vanadin, Titan, Molybdän enthalten. Typische Beispiele für derartige Stähle tragen die Werkstoffnummern 1.4301, 1.4305, 1.4567, 1.4105, 1.403f oder gehören der AISI 300- und 400-Serie an.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens erzeugt man den Niederschlag durch Zufuhr von Kalkmilch, vorzugsweise einer Konzentration von 10 bis 20 Gew.%. Gegenüber der Verwendung von festem Kalziumhydroxid hat die Verwendung von Kalkmilch den Vorzug einer praktisch vollständigen Ausnutzung des Kalziumhydroxids.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man zum Beizen eine Beizlösung ein, die maximal 60 g/l freien Fluorwasserstoff, maximal 130 g/l freie Schwefelsäure und mehr als 90 g/l Eisenionen, überwiegend in Form von Fe^{3+} , enthält. Bei Eisengehalten über 90 g/l gelingt es im allgemeinen, allein durch Austrag die Eisenkonzentration im Beizbad konstant (stationär) zu halten. Es wird dann mit der am Werkstück anhaftenden Beizlösung gerade soviel Eisen ausgetragen wie durch die Auflösung der Oxide in die Beizlösung gelangt. Parallel zur Konzentration an Eisen verlaufen die Konzentrationen der wichtigsten Legierungsbestandteile der RSH-Stähle.

Die Einstellung der Konzentration an freiem Fluorwasserstoff und freier Schwefelsäure ergibt sich in der Regel aufgrund komplexer Gleichgewichtslagen in der Beizlösung. Aufgrund von Untersuchungen am System HNO_3/HF (vergl. L. A. Fernando: "Solution Chemistry of HNO_3/HF Pickle Mixtures" in Metallurgical Transactions, 21 B, 5 (1990), wonach das Eisen gemäß einer vereinfachten Annahme überwiegend als FeF_2^+ -Kation mit NO_3^- als Anion vorliegt, ist davon auszugehen, daß für das System $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ebenfalls das FeF_2^+ -Kation mit SO_4^{2-} als Anion als dominante Eisenspezies vorliegt. Dann erlaubt die analytische Bestimmung von Sulfat, Fluorid und H^+ -Ionen die Gehalte an freiem Fluorwasserstoff und freier Schwefelsäure zu berechnen.

Schließlich sieht eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Beizlösung auf ein Redox-Potential von 450 bis 700 mV, vorzugsweise von 500 bis 700 mV, gegen eine Standard-Ag/AgCl-Elektrode gemessen, einzustellen. Zur Einstellung des Redoxpotentials wird Wasserstoffperoxid verwendet. Die Einstellung eines derartigen Redox-Potentials bedeutet, daß in der Beizlösung Eisen(II)-Ionen praktisch nicht mehr analytisch erfassbar sind und freies Wasserstoffperoxid vorliegt. Die Einstellung eines derartigen Redox-Potentials ist insbesondere für die Behandlung von Werkstoffen mit ferriti-

schem oder martensitischem Gefüge vorteilhaft, da durch Passivierung verhindert wird, daß diese Werkstoffe in der Beizlösung angegriffen und aufgelöst werden. Das bedeutet, daß nicht nur der Verbrauch an Säure, sondern auch der Schlammanfall bei der Neutralisation deutlich verringert wird.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das nach dem Prozeß der Fällung und Abtrennung des Niederschlags erhaltene Wasser als Spülwasser wird zur Ergänzung von Beizbadverlusten, die durch Austrag und Verdunstung entstehen, eingesetzt werden kann. Im Prinzip ließe sich das Beizverfahren gänzlich ohne Abwasser betreiben. Im allgemeinen ist es jedoch sinnvoll, einen kleinen Auslaß für geklärtes Wasser vorzusehen, um der Anreicherung von mit Kalziumhydroxid nicht fällbaren, beim Beizverfahren in Lösung gehenden Legierungsbestandteilen, die z. B. Molybdat- oder Vanadationen bilden, entgegenzuwirken.

Die Erfindung wird anhand der Figur und des Beispiels beispielsweise und näher erläutert.

Die Figur stellt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

Der zu behandelnde Stahl wird zunächst in das Beizbad (1) getaucht und durchläuft anschließend die Spülstufen (2) und (3). (2) ist als Spritzspüle, (3) als Tauchspüle ausgebildet. Die Spritzspüle (2) wird mit Spülwasser aus der Tauchspüle (3), das über Leitung (4) zugeführt wird, betrieben.

Es werden verbrauchte Beizlösung dem Beizbad (1) über Leitung (5) und Spülwasser der Spritzspüle (2) über Leitung (6) entnommen und im Behälter (7) mit Kalkmilch, die in der Vorrichtung (8) angesetzt worden ist und über Leitung (9) zugeführt wird, versetzt. Die Zudosierung des Kalziumhydroxids erfolgt über Leitung (10) in die Vorrichtung (8). Die im Behälter (7) gebildete Aufschlammung wird dann über Leitung (11) einer Vorrichtung zur Schlammbabtrennung (12) zugeleitet. Der abgetrennte Schlamm wird über Leitung (13) ausgetragen, das Filtrat über Leitung (14) abgeführt und wahlweise der Tauchspüle (3), dem Beizbad (1) oder der Vorrichtung (8) zur Herstellung der Kalkmilch zugeleitet. Mit (15) ist eine Leitung zur Zuführung von Frischwasser bezeichnet.

Beispiel

Drahtbunde der Stahlqualität 1.4301 werden in dem Beizbad (1) bei 40°C für die Dauer von 10 min gebeizt. Die Beizlösung enthält:

HF 40 g/l

H₂SO₄ 100 g/l

Fe (Gesamt) 110 g/l

Fe³⁺/Fe²⁺ > 10.

Das Redoxpotential, der Beizlösung wird vor jedem Einfahren eines Stahlbundes gemessen und durch Zugabe von H₂O₂ auf einen Wert von 500 bis 600 mV eingestellt.

Im Beizbad (1) wird ein beträchtlicher Teil des Zunders aufgelöst und der Rest gelockert. In der nachfolgenden Spritzspüle (2) wird der Drahtbund mit einem scharfen Wasserstrahl abgespritzt, wobei der Draht metallisch blank wird. Im Anschluß wird der Drahtbund in der Tauchspüle 3 etwa 5 min in Wasser getaucht.

Zum Abspritzen der Stahlbunde in der Spritzspüle (2) dient über Leitung (4) herangeführtes Wasser aus der Tauchspüle (3). Das aus der Spritzspüle ablaufende Wasser gelangt über Leitung (6) in den Behälter (7).

Parallel hierzu wird ein Teil der Beizlösung aus dem Beizbad (1) über Leitung (5) ebenfalls in den Behälter (7) geleitet.

In der Vorrichtung (8) wird mit Kalziumhydroxid das über Leitung (10) aufgegeben wird, und mit über Leitung (14) herangeführtem Wasser eine Kalkmilch-Dispersion einer Konzentration von ca. 15 Gew.-% hergestellt. Diese wird über Leitung (9) in den Behälter (7) in einer derartigen Menge zugeführt, daß sich ein pH-Wert von ca. 8 einstellt. Im Behälter (7) bilden sich im wesentlichen die Hydroxide von Eisen und anderen im Stahl vorhandenen Legierungselementen, von Kalziumsulfat und Kalziumfluorid. Die im Behälter (7) erhaltene Aufschlammung gelangt anschließend in eine Filterpresse (12) in der ein Schlamm mit einem Festkörpergehalt von 40 bis 50 Gew.-% gewonnen wird. Die klare wäßrige Phase die aus der Filterpresse austritt und über Leitung (14) in den Beiz-/Spülprozeß zurückgeführt wird, hat folgende Gehalte:

HF 20 mg/l

Ca 650 mg/l

Mg 1000 mg/l (aus Verunreinigungen des Kalziumhydroxids stammend)

SO₄ 5,5 g/l

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Oxidschichten von RSH-Stählen durch Beizen mit salpetersäurefreien, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure enthaltenden wäßrigen Beizlösungen und anschließendes Spülen, dadurch gekennzeichnet, daß man verbrauchte Beizlösung und anfallendes Spülwasser durch Zugabe von Kalziumhydroxid auf einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10 einstellt, den dabei gebildeten Niederschlag abtrennt und das erhaltene Wasser in den Beiz-/Spülprozeß zurückführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Niederschlag durch Zufuhr von Kalkmilch, vorzugsweise einer Konzentration von 10 bis 20 Gew.-%, erzeugt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Beizen eine Beizlösung einsetzt, die maximal 60 g freien Fluorwasserstoff, maximal 130 g/l freie Schwefelsäure und mehr als 90 g/l Eisenionen, überwiegend in Form von Fe³⁺, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beizlösung auf ein Redoxpotential von 450 bis 700 mV, vorzugsweise von 500 bis 700 mV, gegen eine Standard-Ag/AgCl-Elektrode gemessen, einstellt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

